

# MANUFACTURE OF DIPHENYLCARBONIC ESTER

Publication number: JP56123948  
 Publication date: 1981-09-29  
 Inventor: GABRIELLO ILLUMINATI; UGO ROMANO; RENATO TESEI  
 Applicant: ANIC SPA  
 Classification:  
 - international: C07C67/03; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/96; C08G63/00; C08G64/20; C07C67/00; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; C08G63/00; C08G64/00; (IPC1-7): B01J27/06; C07C67/02; C07C67/03; C07C69/96  
 - european: C07C68/06  
 Application number: JP19810023198 19810220  
 Priority number(s): IT19740024392 19740625

Abstract not available for JP56123948

Abstract of US4182726

An aromatic carbonate having the formula: or wherein R' is alkyl and R is alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy or NO<sub>2</sub>, is prepared by reacting the related phenol or an acyl ester thereof with an alkyl, cyclic or aryl-alkyl carbonate in the presence of a catalyst such as AlCl<sub>3</sub>.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ② 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開  
 昭56—123948

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 C 69/56  
 67/02  
 67/03  
 // B 01 J 27/08

識別記号

庁内整理番号  
 7055—4H

6556—4H  
 7059—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月29日

発明の数 1  
 審査請求 有

(全 2 頁)

## ⑭ ジフェニル炭酸エステルの製法

⑮ 特 願 昭56—23198

⑯ 出 願 昭50(1975)6月24日

優先権主張 ⑰ 1974年6月26日 ⑱ イタリア

(I T) ⑲ 24392A/74

⑳ 1975年2月12日 ㉑ イタリア

(I T) ㉒ 20191A/75

㉓ 特 願 昭50—77044の分割

㉔ 発 明 者 ガブリエロ・イルミナーチ  
 イタリア国ローマ市ピア・サン

テラスモ4

㉕ 発 明 者 ユーゴ・ロマン

イタリア国ミラノ市ピア・イン  
 ゲニョリ25

㉖ 発 明 者 レナート・テセイ

イタリア国サントナトミラネー  
 ゼ市ピア・ピアデナ6

㉗ 出 願 人 アニック・エス・ペー・アー

イタリア国バレルモ市ピア・マ  
 リアノ・スタビレ216

㉘ 代 理 人 弁理士 木村正巳

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

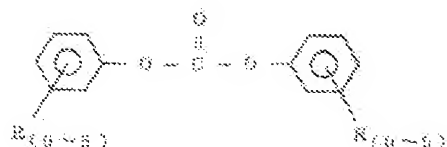
ジフェニル炭酸エステルの製法

## 2. 特許請求の範囲

式(1)または式(2)〔式中、Xはアルキル基またはアリール基である〕でなる群から選ばれる触媒の存在下、フェノールまたはそのアシルエステルとアルキル炭酸エステルまたはアリールアルキル炭酸エステルとを反応させることを特徴とする、ジフェニル炭酸エステルの製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



〔式中 ~~R~~ はアルキル基、アルコ  
 キル基、アリール基、アリールアルキル基および  
 $\text{NO}_2$  基から選ばれる置換基である〕を有する芳香

族炭酸エステル。特にジフェニル炭酸エステルの  
 製法に関する。

前記化合物は相当するフェノールを原料として  
 複雑な方法に従ってホスゲンあるいはクロロホル  
 ムとの反応により生成されることは公知であるが、  
 該方法では使用する原料の毒性による危険があり、  
 副生成物として塩酸を生成する。

これに対して、触媒として触媒の存在下、フェ  
 ノールとアルキル炭酸エステルとを反応させる  
 ことも公知である。しかしながら、該方法は反応  
 率が低く、副生成物として多量のフェノールエー  
 テルを生成する欠点がある。

芳香族炭酸エステルは芳香族ポリ炭酸エステルの  
 製法あるいはイソシアネートの合成における中  
 間体として使用されるため、工業的に非常に重要  
 である。

本発明者等は、適当な触媒の存在下において、  
 相当のフェノールあるいはアシルエステルをアル  
 キル炭酸エステルあるいはアリールアルキル炭  
 酸エステルと反応させることにより、高収率でし

かも高選択率でジフェニル炭酸エステルが得られることを見出し、本発明に至つたものである。

該反応は、液相において、触媒を使用または使用することなく、温度25ないし350で、好ましくは80ないし250で、圧力9.1ないし100気圧、好ましくは1ないし25気圧で行なわれる。フェノール化合物と炭酸エステルとのモル比は100:1ないし1:100、好ましくは5:1ないし1:1である。有効な触媒としては、ルイス酸あるいはルイス酸を生成しうる金属のまたは遷移金属の化合物、好ましくは $TiX_3$ 、または $AlX_3$ 、(式中Xはアルコキシ基またはアリーロキシ基である)で表わされる化合物が使用できる。

本発明の方法は上記以外の芳香族誘導体、たとえば相当するアルキル化合物を原料として芳香族チオ炭酸塩あるいは芳香族炭酸イミドを製造する場合にも使用できる。

#### 実施例 1.

分蒸用ヘッドを具備するたな数20段の蒸留カラムを取付けた容積2.5のフラスコを使用し、

9.8%であつた。

#### 実施例 2.

前記と同じ反応器に、145℃で、酢酸フェニル7.4g、ジメチル炭酸エステル9.9gおよび四ノドシタタン1.9gを導入した。酢酸メチルを連続的に蒸留しながら反応を4時間行なつたところ、ジフェニル炭酸エステル8.9% (モル) およびフェノールメチル炭酸エステル1.6%が得られた。総選択率は9.8%以上であり、酢酸メチルの選択率は9.7%であつた。

#### 実施例 3.

実施例2で使用したものと同じ反応器に、酢酸フェニル6.8g、フェニルメチル炭酸エステル8.0g、ノルマルヘプタン2.5gおよびアルミニウムエチレート1.5gを温度150℃で導入した。酢酸メチルを断えず蒸留して反応を4時間行なつたところ、原料の変換率は9.9%、ジフェニル炭酸エステルへの選択率は9.8%であつた。

温度150℃において、 $Ti(OC_4H_9)_4$ の存在下、ヘプタン中でフェニルメチル炭酸エステルとフェノールとを反応させた(フェニルメチル炭酸エステル/フェノール/ $Ti(OC_4H_9)_4$ のモル比=1/0.63/0.04)。ノルマルヘプタン-エチルアルコールの混合物を常時蒸留しかつ蒸留された分を補充するためノルマルヘプタンを添加しながら反応を行なつた。反応4時間後では、フェノールの変換率は4.2%であり、ジフェニル炭酸エステルへの選択率は100%であつた。

#### 実施例 4.

分蒸用ヘッドを具備するたな数20段の蒸留カラムを取付けた250ccのフラスコを使用し、この中に、145℃において、酢酸フェニル6.8g、ジエチル炭酸エステル6.9gおよびチタニウムフェネート2.9gを導入した。連続的に酢酸エチルを蒸留しながら4時間反応を行なつたところ、ジフェニル炭酸エステル(6.8モル%)およびフェニルエチル炭酸エステル(3.9モル%)が得られ、総選択率は9.8%以上、酢酸フェニルの変換率は